배전용 몰드변압기 적용을 위한 EMNC의 교류절연파괴특성 연구

AC Insulation Breakdown Properties of the EMNC to Application of Distribution Molded Transformer

박 재 준*
(Park Jae-Jun)

Abstract - A conventional epoxy-microsilica composite (EMC) and an epoxy-microsilica-nanosilicate composite (EMNC) were prepared in order to apply them to mold-type transformers, current transformers (CT) and potential transformers (PT). Nanosilicate was exfoliated in a epoxy resin using our electric field dispersion process and AC insulation breakdown strength at 30~150°C, glass transition temperature and viscoelasticity were studied. AC insulation breakdown strength of EMNC was higher than that of EMC and that value of EMNC was far higher at high temperature. Glass transition temperature and viscoelasticity property of EMNC was higher than those of EMC at high temperature. These results was due to the even dispersion of nanosilicates among the nanosilicas, which could be observed using transmission electron microscopy (TEM). That is, the nanosilicates interrupt the electron transfer and restrict the mobility of the epoxy chains.

Key Words : Electric fields dispersion, Epoxy microcomposites(EMC). Epoxy microsilica-nano layered silicate composites(EMNC), AC insulation breakdown strength, Glass transition temperature, DMA

1. 서 론

SF₆ 절연가스는 고압중전기 산업에 중요한 역할을 하여왔다. 그렇지만, 전세계적으로 친환경에 위배된 온실가스로서 지정이 되어져 왔다. 그러므로 많은 연구자들이 새로운 절연시스템을 연구하고 있는 중에 있다. 고체절연시스템이 SF₆가스를 사용하지 않을 뿐만 아니라 중전기기기의 소형화를 가능하게 한다는 사실에 관심이 집중되어져 왔다[1]. 에폭시 수지는 가령, 몰드타입 변압기, CT/PT, 가스 스위치기어 등 중전기기기의 절연시스템에 잘 알려진 재료이다. 그들 재료가 전기적 특성뿐만 아니라 기계적 그리고 열적특성이 양호하기 때문이다[2-4]. 지난 20~30년 동안 전기적응용에 저비용으로 더욱더 높은 신뢰성을 얻은데 에폭시 수지가 큰 역할을 하게 된 것이다. 보통, 에폭시 함침부분과 도체사이에 같은 열팽창계수를 얻기 위하여 전형적으로 65~80wt% 가량 마이크로실리카를 적재하여 사용되어져왔다. 많은 고전압 중전기기 설비는 외부환경온도의 여러 가지 열사이클 조건하에서 동작되고 있다[5]. 마이카실리카는 3차원의 안정성, 열적 기계적 특성, 열수(熱水) 열화 그리고 제조과정에서 뿐만 아니라 그들 중전기기에 활상상태에서 서비스하는 동안 에폭시 매트릭스의 UV저항이 있다. 그렇지만 콤포지트(composites) 내 즉, 실리카입자의 표면에 대해서는

친수성인 반면, 에폭시 매트릭스 경우는 소수성으로서 두 개의 성분들이 서로 상이하여 거의 친화성이 없다. 그러므로 마이크로 크랙 들은 열팽창계수의 서로 다른 차이로 인하여 그들에 활선 서비스동안 주기적 열적 스트레스에 의하여 계면으로부터 개시되거나 전달되게 된다. 결국은 전기적, 열적 그리고 기계적 스트레스가 약점에 집중하게 되고 파괴가 발생하게 된다. 그리하여 계면의 특성은 고분자 콤포지트의 특성을 결정하는데 가장 중요한 요소이다[6-8]. 필러(filler) 크기는 더욱더 작아지게 되고 가능하다면 나노크기까지 그리고 매트릭스 와 필러사이의 친화성[9-11] 그리고 필러들은 계면의 결함을 극복하기 위하여 결합체를 이용하여 계면 공유결합을 향상될 수 있다[12]. 마이크로 또는 나노입자들은 혼합과정동안 더욱더 크게 응집된 입자들이 수소결합 또는 반데르발스 인력 결합으로 인하여 고분자 매트릭스 내에서 크게 응집되어진다. 그러므로 그들을 균질하게 분산시키는 것은 매우 어렵다[13]. 에폭시 기반하에서 마이크로입자-나노입자의 혼합에 대한 새로운 개념을 포함한 복합체의 다양한 전기적, 기계적, 열적특성의 향상을 보고하였다 [13,15]. 본 연구는 몰드변압기에 적용하기 위하여 신 절연소재를 개발할 목적으로, 나노입자를 에폭시 매트릭스에 전기장 분산 기법[14]을 적용하여 분산 후 마이크로실리카와 혼합된 복합 물질을 제조하였다[15]. 원형에폭시, 에폭시/마이크로실리카 콤포지트(Epoxy/Microsilica Composites :이하 EMC) 그리고 에폭시/마이크로실리카/나노층상실리카이트 혼합 콤포지트(Epoxy/Microsilica/Nanosilicate Composites:이하 ENMC)에 대한 측정환경 온도변화에 따른 교류 절연파괴, 유리전이 온도, DMA 그리고 절연저항 특성을 연구하였다.

* Corresponding Author : Dept. of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Korea

E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr

Received : April 6, 2013; Accepted : April 28, 2013

2. 본 론

2.1 실험 및 측정

2.1.1 재료

상업적인 제품인 비스페놀 A형 타입 에폭시수지, Araldite CY 5980(Vantico Ltd)이 사용되어졌다. 그 수지의 에폭시 함유량은 4.95~5.10 equiv/kg 이고, 점도는 25℃에서 6000~8000 cps이다. 그리고 밀도는 25℃에서 1.10~1.20 g/cm³ 이며, 경화제는 상품명으로 HY 5980 (Vanco Ltd)인 Carboxylic anhydride 경화제가 사용 되었다. 그것은 충전기기 분야의 절연재료인 건식용 배전반변압기 제조에 사용되어진 것이다. 경화촉진제로서, DY 061은 솔벤트 free로서 tertiary amine 이 이용되어졌다. 가소제 DY 040, 저점도이며 솔벤트 free polyglycol 이 사용되어졌다. 나노입자인 층상실리카이트로서, Cloisite 10A (Southern Clay Products, Inc., USA)가 다층 실리카이트로서 이용되어졌고 그리고 일종의 4가 암모늄으로서 2MBHT(dimethyl-benzyl-hydrogenated tallow quaternary ammonium)를 자연적인 몬토릴로나이트(montmorillonite)에 유기화 시킨 것이다. 마이크로입자로서 몰드변압기의 제조에 사용되고 있는 실리카입자인, SIBELCO (Made in Belbium, 20μm)이 이용되어졌다. 그것들은 사용하기 전 진공오븐에서 수분제거를 하기 위하여 120℃×24hr 동안 건조한 후 사용하였다.

2.1.2 에폭시-마이크로-나노-혼합 콤포지트 제조

그림 1 EMC와 EMNC의 샘플 모델

Fig. 1 Sample Model of EMC and EMNC

그림 2 EMC와 EMNC의 제조공정과정

Fig. 2 Preparation Process Procedure of EMC and EMNC

그림 1에서는 EMC와 EMNC의 샘플 모델을 나타내었으며, 그림 2에서는 EMC와 EMNC의 제조과정을 나타내었다. EMC 와 EMNC를 제조하기 위하여 Vantico Ltd 제품인 New Class H Araldite System을 사용하였으며, 표 1에서 조성비를 나타내었다.

표 1 에폭시/마이크로-나노 혼합 콤포지트 조성비

Table 1 Epoxy/Micro/Nano Mixture Composites Composition

품명	상품명	충진함량 (phr)	비고
에폭시수지	CY 5980	100	배전용 변압기용
경화제	HY 5980	95	
가소제	DY 040	15	
경화촉진제	DY 061	1	
마이크로입자	Sibelco	410	
나노입자	Cloisite 10A	1.5	

CY 5980(100g)을 전기장 분산시스템을 이용하여[15], 나노입자를 분산처리 한 에폭시수지와, 경화제인 HY 5980에 각각 마이크로실리카(SIBELCO : 410 phr)을 각각 6: 4의 비율로 나누어 기계적 교반기(agitator)로 교반하였다. 30분 적용 후 두 물질을 합하여, 더욱 강력한 2마력 고속 교반기를 이용하여 5000 rpm 속도로 합해진 혼합물을 균질하게 혼합시켰다. 그리고 DY 040, DY 061을 첨가하여 5분 동안 200 rpm으로 혼합하였다. 1차적으로 진공시스템을 이용하여 탈포 후, 그 혼합물을 금형에 주입하여 최종적으로 탈기포 처리를 행한 후 경화조건 80℃×4h + 140℃×6h으로 오븐에서 경화하였다.

2.1.3 측정

에폭시 매트릭스에서 층상실리카이트의 내부구조를 고해상도 TEM(transmission electron microscope: Hitachi S-4100; agency Korea, Seoul, Korea)를 이용하여 관찰 되어졌다. EMNC는 다이아몬드 칼이 설치된 Power TOME X 마이크로톰(microtome)을 이용하여 대략 70-90 nm의 초박막의 단면을 자르게 된다. 그리고 초박막의 단면은 200-매쉬 동(Cooper) 그릴 위에 놓여진다. 측정은 200kV의 가속전압을 이용하여 수행 되어졌다.

DSC (Dynamic differential scanning calorimetry)분석은 다음과 같이 수행되어졌다. 경화된 샘플 대략 2-3 mg이 알루미늄 펜(pan)위에서 정확하게 무게가 측정되어지고 그리고 DSC furnace (Instrument Specialists Incorporated, DSC Infinity Series, TA Instrument Ltd, USA)안으로 적재 된다. 그때 DSC 분석이 40 ml/min 질소환경 하에서 10℃/min의 승온율로서 수행되었다.

Dynamic mechanical analysis (DMA2980, TA Instrument Ltd.)는 주파수 1.0 Hz 와 10 °C/min 승온율로서 전단방식으로 수행하였다. 샘플의 치수는 12.5×7.0 ×3.0 mm이고 그리고 공기의 제거율은 110 ml/min이었다.

체적저항의 측정은 Hewlett Packard 4339A, High Resistance Meter 로 상온 상태에서 측정한 자료이다.

그림 3에서 나타낸 바와 같이 교류절연파괴는 구전극(7.4mmφ: 동 재질)을 이용하여 전극의 배치는 구대구에서 수행하였다[15]. 그때 전극간 거리는 0.25mm 절연거리를 두었다. 시편은 광유(변압기 절연유) 내에서 잠겨어진 상태이었고 그리고 교류절연내력 측정장치(Haefely, Germany)로서 승압속도는 1 kV/s 이었으며, 절연이 파괴에 이를 때 까지 일정하게 승압하였다.

그림 3 교류절연파괴 전극배치

Fig. 3 Electrode Arrangement for AC insulation Breakdown

2.2 결과 및 검토

2.2.1 구조적 특성

그림 4에서는 나노입자인 층상실리케이트와 마이크로실리카입자인 필러가 혼합된 EMNC의 내부구조 배열을 확인하기 위해 전자현미경으로 관찰하였다. 그림 4(a)의 경우는 저배율, 그림 4(b)는 고배율로 영상을 확대한 경우이다. 조성비는 표 1에서 언급한 경우처럼 다층 층상실리케이트 1.5 phr 와 마이크로실리카 65 wt%가 혼합된 복합체를 관찰하였다. 층상실리케이트 나노입자가 완전히 박리된 상태로 분산되어진 경우를 볼 수가 있으며, 마이크로 입자와 나노입자가 균질한 분산이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이런 내부구조는 열적특성과 전기적 절연파괴 특성의 향상을 가져오게 되며, 향후 산업재료로서 이용 가능한 신 절연재료로 평가할 수가 있다 [1,5,15].

(a) EMNC 영상(100nm)

(b) 확대된 영상

그림 4 EMNC의 내부구조

Fig. 4 Inner Morphology of EMNC

2.2.2 열적특성

그림 3에서는 EMC와 EMNC에 대한 유리전이온도의 특성을 비교 평가하였다. EMC의 경우는 건식 배전용 몰드변압기에 사용되고 있는 Vantico Ltd의 제품으로서 고전적 마이크로 콤포지트로서 유리전이온도가 68.29℃를 나타내었고 그리고 EMNC의 경우 나노입자를 전기장 분산기법으로 처리된 나노입자와 마이크로입자를 혼합한 콤포지트 유리전이온도로서 78.45℃를 나타내었다. EMC 보다 EMNC의 경우 유리전이온도가 10.16℃ 향상된 결과를 나타내었다. 이는 마이크로입자 또는 나노입자 단독에 의한 영향 보다는 마이크로 입자사이로 나노입자가 박리된 상태로 충전 되어, 나노입자가 고분자의 이동성을 억제하는 효과로 기인하는 경우

로 보여 진다. 상용화 측면을 고려할 때 마이크로입자와 완전 박리된 나노입자의 적절한 혼합은 고분자의 이동성을 크게 억제시켜, 유리전이온도의 향상을 가져오게 됨으로 신 절연소재로서 높게 평가될 수 있을 것이다.

클레이(clay)의 적재량이 증가하면 유리전이온도의 증가를 가져온다. 이는 에폭시수지의 이동도를 제약하는 원인으로 생각 한다. 고분자와 클레이 층사이 분자레벨에서 강력한 상호작용을 나타낸 결과로 보여 진다 [16].

그림 5 EMC와 EMNC의 DSC 특성

Fig. 5 Properties of DSC for EMC and EMNC

그림 6(a)(b)는 온도변화 (상온~180℃)에 따른 EMC와 EMNC에 대한 DMA의 특성을 나타내었다.

탄성율의 성분은 저장 탄성율 (storage modulus)과 손실 탄성율 (loss modulus) 두 성분으로 나눌 수 있다. 저장탄성율은 G' 으로 나타낼 수 있으며, 변형하는 동안 탄성력으로 저장된 에너지의 척도이며, 손실탄성율은 G'' 으로 나타낼 수 있으며, 변형하는 동안 열의 형태로 변환 에너지에 해당된다. 이들 두 값을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

또한, 손실탄젠트 (또는 접선 탄성율, tangent modulus)는 저장탄성율과 손실탄성율의 비이며 $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ 이다.

그림 6(a)에서는 EMC 와 EMNC의 저장탄성율(storage modulus) 특성을 나타낸 경우로서, 유리상(40℃)에서 저장탄성율은 4995 MPa, 5277 MPa을 나타내었다. 또한 고무상(120℃)에서 저장탄성율은 275 MPa, 936 MPa을 얻었다.

그림 6(b)에서는 EMC와 EMNC의 손실탄젠트(Tanδ)은 114.5℃에서 피크의 크기는 0.626를 나타내었고 그리고 122.33℃에서 피크의 크기는 0.506 를 얻었다. 이로서 EMC와 EMNC의 DMA 특성을 비교한 결과 저장탄성율의 경우, 유리상에서는 EMC 보다 EMNC가 5.6% 향상을 가져왔으며, 고무상(120℃)에서는 340%의 큰 향상을 나타내었다.

또한 Tanδ의 피크온도에서 EMC 보다 EMNC가 7.83℃ 높은 온도에서 피크가 발생하였고, 더불어 피크의 크기도 EMC 보다 EMNC의 경우 피크크기가 0.12 작은 결과를 얻었다. 이로서 온도변화에 따른 고전적 콤포지트인 EMC 보

다 새롭게 개발하고자하는 EMNC 신절연소재의 DMA특성 결과 EMNC의 저장탄성율이 유리상태와 고무상태에서 크게 향상된 결과를 얻었으며, 손실탄젠트의 발생피크온도도 EMNC의 경우 높게 발생된 결과를 얻었다.

(a) Storage Modulus of DMA

(b) Tanδ of DMA

그림 6 온도변화에 따른 EMC와 EMNC의 DMA특성

Fig. 6 DMA Properties of EMC and EMNC according to Temperature Variation

이로서, EMNC가 EMC보다 DMA의 온도특성에서 Storage Modulus가 유리상태에서 5.6%의 향상과 고무상태에서 340%의 향상 그리고 tanδ 피크가 고온으로 이동되는 결과는 다음과 같다. EMNC의 경우는 앞서 TEM의 영상에서 보여주듯이 마이크로입자사이로 나노입자가 완전히 박리된 상태로 분산된 결과를 나타내었다. 그림 6의 결과부터 의미하는 것은 에폭시 수지와 마이크로실리카 입자 또는 나노 크기화된 층상실리케이트 입자사이 계면의 면적이 증가되었고, 그리고 에폭시 체인의 이동도는 강력한 수소결합과 필러 표면상 hydroxyl 기와 에폭시 매트릭스의 hydroxyl 기 사이의 반데르발스 상호작용에 의하여 방해되기 때문으로 사료된다. 이러한 수소결합은 가교밀도를 증가 시킬 수 있으며, 그것은 DMA 특성에서 무기물 필러가 영향을 주고 있음을 확인한다[15].

2.2.4 체적 저항

그림 7 Epoxy, EMC 그리고 EMNC의 체적저항 특성

Fig. 7 Volume resistivity of Epoxy, EMC and EMNC

그림 7은 에폭시수지, EMC 그리고 EMNC에 대한 전기체적저항의 측정 결과를 나타내었다. 원형 에폭시 수지에 비해 마이크로 입자가 도입된 시스템인 EMC가 3배 이상 증가된 값을 나타내었고, 마이크로실리카와 나노층상실리케이트 입자가 혼합 충전된 EMNC의 예에서는 3.7배 증가한 값을 나타내었다. 이 값은 EMC에 비하여 EMNC가 70% 특성의 향상을 가져온 것이다. EMNC가 EMC보다 값이 크게 향상된 이유는 절연재료 내에서 전자의 이동도가 낮다는 것을 의미하여, 마이크로 입자 사이에 충전된 판상의 나노 층상실리케이트 입자가 전자의 이동 경로를 차단하거나 에폭시 수지와 나노 실리케이트 계면을 따라 전자가 이동하는 경로가 길어진 것이며 또는 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용하기 때문으로 사료된다.

2.2.5 온도변화에 따른 교류 절연파괴 특성

그림 8 30°C에서 EMC와 EMNC의 교류절연파괴 특성

Fig. 8 AC Insulation Breakdown Properties for EMC and EMNC under Temperature 30°C

표 2 30℃에서 EMC 와 EMNC의 교류절연파괴 와이블플롯의 특성표

Table 2 AC Insulation Breakdown Weibull Plot Characteristics Table for EMC and EMNC under Temperature 30℃

30℃	형상 파라미터	스케일 파라미터 (kV/0.25mm)	B ₁₀ 수명 (kV/0.25mm)
EMC	8.2	71.4	54.2
EMNC	16.7	80.6	70.5

그림 8 ~ 그림 11까지의 실험결과는 온도변화 (30℃ ~ 150℃)에 따른 EMC와 EMNC 교류절연파괴 강도의 특성을 나타낸 것이다. 그리고 표 2~ 표 5까지는 그림 8~그림 11까지 절연파괴특성의 와이블플롯에 대한 특성 값을 나타낸 것이다. 그림 8에서는 절연파괴를 위한 절연유 온도를 30℃로 일정하게 하고 피 측정샘플을 30℃ 오븐환경에 1시간 보관 후 그림 3에서 보여준 바와 같이 연면방전을 방지하기 위하여 0.25mm 구대구 전극간 거리를 일정하게 하였고, 전극의 연면을 예폭시 수지로 몰드화 시킨 샘플을 이용하였다. 모든 측정은 일정한 승압속도 1kV/s를 적용하여 파괴에 이를 때까지 인가하였다. 측정샘플 수는 평균 12개로서 각각의 측정결과를 와이블플롯으로 나타내었다. EMC와 EMNC의 형상파라미터는 각각 8.2, 16.7를 나타내었다. 이는 파괴 자료의 분포특성으로 기울기를 의미하는 바로서, 기울기가 크면 절연파괴 결과가 균질함을 의미하는 것이며, 기울기가 작으면 파괴결과의 분포가 넓게 분포된 결과로서 불균질한 특성을 갖고 있음을 의미하는 것이다. 형상파라미터의 결과에서 볼 수 있듯이 EMNC가 EMC보다 상대적으로 균질한 파괴가 이루어진 것 것임을 알 수 있었다. 스케일파라미터의 결과는 EMC 그리고 EMNC 경우 71.4kV/0.25mm 그리고 80.6kV/0.25mm 결과를 얻었다. 스케일파라미터는 누적확률%로서 63.2%에서 절연파괴 결과를 나타낸 값이다. EMNC가 EMC보다 절연능력이 12.8% 향상된 결과를 나타내었다. 또한 B₁₀수명은 EMNC가 EMC보다 30% 향상된 결과를 얻었다. 결과적으로 30℃에서 교류절연파괴강도의 결

그림 9 70℃에서 EMC 와 EMNC의 교류절연파괴 특성
Fig. 9 AC Insulation Breakdown Properties for EMC and EMNC under Temperature 70℃

과는 EMNC가 EMC보다 와이블플롯의 파라미터를 평가하여 볼 때, 스케일파라미터가 12.8% 그리고 B₁₀의 경우 30% 향상된 결과를 얻었다.

표 3 70℃에서 EMC와 EMNC의 교류절연파괴 와이블 플롯의 특성표

Table 3 AC Insulation Breakdown Weibull Plot Characteristics Table for EMC and EMNC under Temperature 70℃

70℃	형상 파라미터	스케일 파라미터 (kV/0.25mm)	B ₁₀ 수명 (kV/0.25mm)
EMC	15.3	55.4	47.9
EMNC	14.0	63.8	54.4

그림 9와 표 3에서는 절연파괴의 절연유환경 온도를 70℃로 일정하게 하였고, 피 측정샘플을 70℃ 오븐환경에서 1시간 동안 보관 후 실험에 적용하였으며, 절연파괴실험의 측정결과를 와이블플롯으로 나타낸 그림이다. 그리고 와이블플롯의 특성 값인 형상파라미터의 경우, EMC와 EMNC 두 경우 거의 같은 값을 얻었다. 또한 스케일 파라미터는 EMC와 EMNC의 경우 각각 55.4kV/0.25mm, 63.8kV/0.25mm 파괴강도를 나타내었다. EMNC가 EMC보다 절연능력이 15% 향상된 결과를 가져왔다. 또한 B₁₀수명은 EMC와 EMNC 각각 47.9kV/0.25mm, 54.4kV/0.25mm 파괴강도를 얻었다. B₁₀ 수명의 결과, EMNC가 EMC보다 13.5% 향상된 절연능력의 파괴 결과를 나타내었다. 결과적으로 70℃에서 1시간 동안 열적열화를 행한 샘플에 대한 교류절연파괴강도의 결과는 와이블플롯 특성값에서 EMNC가 EMC보다 스케일파라미터가 15% 그리고 B₁₀의 경우 13.5% 향상된 결과를 얻었다.

그림 10 110℃에서 EMC 와 EMNC의 교류절연파괴 특성
Fig. 10 AC Insulation Breakdown Properties for EMC and EMNC under Temperature 110℃

그림 10와 표 4에서는 절연유온도를 110℃로 일정하게 유지하고, 피 측정샘플을 110℃ 오븐에서 1시간 동안 보관 후 절연파괴실험을 실시하였다. 측정결과를 와이블플롯으로 나타낸 그림 10이다. 그리고 와이블플롯의 특성값을 표 4에서 나타내었다. 형상파라미터는 EMC와 EMNC 각각 7.9 그리고

표 4 110℃에서 EMC와 EMNC의 교류절연파괴 와이블 플롯의 특성표

Table 4 AC Insulation Breakdown Weibull Plot Characteristics Table for EMC and EMNC under Temperature 110℃

110℃	형상 파라미터	스케일 파라미터 (kV/0.25mm)	B ₁₀ 수명 (kV/0.25mm)
EMC	7.9	54.5	40.1
EMNC	13.4	60.9	51.6

13.4의 결과를 나타내었다. 스케일파라미터는 EMC와 EMNC의 경우 각각 54.5kV/0.25mm, 60.9kV/0.25mm를 나타내었다. 결과적으로 EMNC가 EMC보다 12% 높은 향상을 가져왔다. 또한 B₁₀수명은 EMC와 EMNC 각각 40.1kV/0.25mm, 51.6kV/0.25mm를 얻었다. B₁₀ 수명의 결과 EMNC가 EMC보다 28.6% 크게 향상된 절연파괴 결과를 나타내었다. 110℃에서 교류절연파괴강도의 결과는 EMNC가 EMC보다 정량적으로 평가하여 스케일파라미터가 12% 그리고 B₁₀의 경우 28.6% 향상된 결과를 얻었다.

그림 11 150℃에서 EMC와 EMNC의 교류절연파괴 특성
Fig. 11 AC Insulation Breakdown Properties for EMC and EMNC under Temperature 150℃

표 5 150℃에서 EMC와 EMNC의 교류절연파괴 와이블 플롯의 특성표

Table 5 AC Insulation Breakdown Weibull Plot Characteristics Table for EMC and EMNC under Temperature 150℃

150℃	형상 파라미터	스케일 파라미터 (kV/0.25mm)	B ₁₀ 수명 (kV/0.25mm)
EMC	5.5	51.7	34.4
EMNC	13.4	58.1	49.2

그림 11와 표 5에서는 절연유온도를 150℃로 일정하게 하고 피 측정샘플을 150℃ 오븐에서 1시간동안 보관 후 절연파괴를 실시하여 측정결과를 와이블플롯으로 그림 11에서 나타내었다. 그리고 와이블플롯의 특성값을 표 5에서 표시

하였다. 형상파라미터는 EMC와 EMNC 각각 5.5 그리고 13.4를 나타내었다. EMNC의 경우는 고온에서도 EMC에 비하여 열적으로 안정된 절연파괴강도를 갖고 있음을 나타낸 것이다. 스케일파라미터는 EMC와 EMNC의 경우 각각 51.7kV/0.25mm, 58.1kV/0.25mm를 얻었다. 결과적으로 EMNC가 EMC보다 12.3% 높은 절연성능이 향상된 결과를 가져온 것이다. 또한 B₁₀수명은 EMC와 EMNC 각각 34.4kV/0.25mm, 49.2kV/0.25mm를 얻었으며, B₁₀ 수명의 결과 EMNC가 EMC보다 43% 크게 향상된 절연파괴 결과를 나타내었다. 결과적으로 150℃에서 교류절연파괴강도의 결과는 EMNC가 EMC보다 정량적으로 평가하여 스케일파라미터가 12.3% 그리고 B₁₀의 경우 43% 향상된 결과를 얻었다.

그림 12 온도변화에 따른 EMC와 EMNC 절연파괴 강도의 와이블플롯에 대한 스케일파라미터

Fig. 12 Scale Parameter of Weibull Plot for EMC and EMNC Insulation Breakdown Strength according to Temperature Variation

표 6 온도변화에 따른 EMNC의 절연파괴강도 향상 %

Table 6 Improvement % of Insulation breakdown strength for EMNC according to temperature variation

온도	EMNC가 EMC에 비하여의 절연파괴 강도의 향상 % (Scale Parameter)	EMNC가 EMC에 비하여의 절연파괴 강도의 향상 % (B ₁₀ Life)
30℃	12.8%	30%
70℃	15%	13.5%
110℃	12%	28.6%
150℃	12.4%	43%

그림 12에서는 앞서 기술된 EMC와 EMNC의 온도변화에 따른 와이블플롯의 스케일파라미터 그리고 표 6에서는 EMNC가 EMC보다 절연파괴강도와 B₁₀수명의 특성값 향상 결과를 표로 정리하여 나타낸 것이다.

이상의 결과로부터 오히려 에폭시 수지에 마이크로실리카

65 wt%를 충전 분산시켜 제조된 고전적 마이크로컴포지트(EMC)와 에폭시수지에 다층충상실리케이트 나노입자를 전기장 분산기법으로 분산시킨 액상 나노컴포지트 (1.5 phr)에 마이크로실리카를 충전(65 wt%) 분산시켜 혼합한 에폭시-마이크로실리카-나노실리케이트 혼합 컴포지트(EMNC)에 대한 교류절연파괴특성 연구결과를 나타낸 것이다. 그림 12 및 표 6에서 나타난 결과로부터 온도의 증가에 따른 절연파괴결과와 스케일파라미터와 B_{10} 수명의 통계분석결과 EMNC가 EMC보다 상온에서부터 고온에 이르기까지 전반적인 온도환경에서 큰 절연능력이 향상된 결과를 얻었다. EMNC가 EMC보다 향상된 교류절연파괴강도를 갖는 이유는 다음과 같다.

첫째, TEM의 내부조직 구조를 통하여 볼 때 마이크로실리카 입자사이로 나노입자가 조밀하게 충전된 결과를 볼 때 교번전계로 인하여 주입된 전하의 이동을 억제하는 역할을 충상 나노입자가 했을 것으로 사료되며, 만일 나노입자의 분산 시 뭉침 현상과 같은 경우가 있다면 절연파괴강도에 치명적인 영향을 주기 때문에 결국 절연파괴강도가 낮아지는 결과를 초래할 것으로 보인다. 여기에서는 자료를 나타내지 못하였지만, X-RD 특성에도 마이크로실리카와 충상나노입자가 혼합된 상태인 EMNC 샘플에서 완전하게 나노입자가 박리된 결과를 볼 수 있었다. 이런 구조적인 이유로 마이크로와 나노의 혼합으로 나노입자가 완전 박리된 상태이므로 나노입자가 전하의 이동을 억제시키는 역할을 하게 되어 절연파괴특성 향상이 크게 나타난 것으로 생각된다.

둘째, 유리전이온도, 열팽창계수, 열전도도의 열적특성을 고려하여 볼 때 EMC 보다 EMNC가 유리전이온도에서 약 10℃ 이상의 향상을 가져왔고, 이전 연구[15]에서 열팽창계수 역시 EMC에 비하여 EMNC가 높은 향상을 가져왔으며, 열전도도의 경우 EMC에 비하여 EMNC가 높은 열전도도의 결과를 얻었다. 이러한 열 특성을 바탕으로 절연파괴강도를 고려하여 볼 때, 온도증가에 따라 절연파괴강도가 EMC에 비하여 EMNC가 높은 절연능력의 향상을 가져오게 된 것으로 사료된다.

셋째, 마이크로입자 사이로 침투된 나노입자의 균질한 분산과 나노입자와 에폭시 고분자사이 결합 층으로 구성된 계면이 단단하게 결합되어져, 그 결과 고분자체인의 이동을 둔화되고, 반면 결합력이 강화되어 절연내력이 향상되는 결과를 가져온 것으로 사료된다. 그리고 고분자체인의 이동을 억제하는 마이크로와 나노입자의 망상구조로 인하여 고온에서도 교류절연파괴강도가 크게 향상된 결과인 것으로 생각된다.

3. 결 론

본 연구에서는 배전용 몰드변압기 및 CT/PT에 적용하고자, 현재 상용화하여 사용하는 Vantico Ltd제품인 Araldite CY 계열의 에폭시수지를 이용하여 고전적 에폭시 마이크로컴포지트(EMC)의 장기신뢰성을 극복할 수 있는 신절연소재를 개발하고자, 나노입자를 전기장 분산기법으로 분산시켜 마이크로 실리카입자와 혼합한 절연소재(EMNC)를 개발하였다.

교류절연파괴 온도특성

배전용 몰드변압기 및 CT/PT용 절연성능 과 장기신뢰성 강화를 위하여, EMNC 신절연소재의 교류절연파괴 온도특성에 관하여 연구하였다. 교류절연파괴 온도특성 연구를 위하여 30, 70, 110, 150℃의 4단계로 온도를 변화하였다. 절연파괴특성 결과는 와이블플롯을 이용하였고 형상파라미터, 스케일파라미터 그리고 B_{10} 수명의 정량화된 특성값을 이용하여 분석하였다. 그 결과 온도증가에 따라 EMC 및 EMNC의 교류절연파괴강도는 30℃에 비하여 고온상태인 150℃에서 27.6% 및 27.9%로 감소하는 절연파괴 온도특성을 얻었다. 그리고 EMNC는 EMC에 비하여 30~150℃ 온도변화에 따라 약 12 ~ 15%의 절연파괴 성능향상을 가져왔으며, B_{10} 수명의 경우 절연에 치명적인 최하위 10% 지점의 절연파괴강도가 약 13 ~ 43%로 매우 큰 향상을 나타내었다. 이는 형상파라미터가 상대적으로 높아 파괴결과와 균질성 높기 때문인 것이다. 또한 고온일수록 오히려 B_{10} 수명의 특성향상이 큰 결과를 얻었으며, DSC 및 DMA의 온도특성 결과와 일치하고 있다. 이는 마이크로입자와 충상실리케이트 나노입자의 완전한 박리에 기인된 마이크로 입자간 나노입자가 촘촘하게 삽입되어 전하의 이동을 어렵게 하는 반면, 고분자의 이동을 어렵게 하고 그리고 나노입자가 전하 배리어(barrier)로서 작용되었다는 결론을 얻었다.

유리전이온도 특성

EMC와 EMNC에 대한 유리전이온도(DSC) 특성에서, EMNC가 EMC보다 10.16℃ 크게 향상된 결과를 얻었다. 이는 나노입자인 다층충상실리케이트입자가 완전한 박리로 인하여 비표면적이 매우 넓어 마이크로 입자사이로 나노입자가 분산처리 되어 치밀한 조직구조를 갖게 되어 에폭시수지 말단기의 이동을 억제하는 결과로서 유리전이온도의 향상을 가져온 것이다. 또한 교류절연파괴강도 및 DMA의 온도특성에도 영향이 주어져, 고온에서 절연특성의 향상을 가져온 것으로 사료된다.

온도변화에 따른 점탄성 특성

EMC와 EMNC에 대한 점탄성의 특성에서, 저장탄성율(Storage Modulus)의 경우 유리상(40℃), 고무상(120℃) 그리고 $\tan\delta$ 의 피크온도에 대한 특성을 연구하였다. EMNC가 EMC에 비하여 유리상 및 고무상에서 저장탄성율은 5.6%, 340%의 큰 저장탄성율의 향상을 가져왔다. 그리고 $\tan\delta$ 피크온도의 경우, EMNC가 EMC보다 7.83℃ 고온에서 피크가 발생된 결과를 얻었다. 이는 3점 점탄성측정에서 입력주파수가 1Hz인 경우로서, 저장탄성율과 고온부에서 $\tan\delta$ 피크의 발생은 DSC의 유리전이온도 향상과 온도변화에 따른 교류절연파괴특성과 연결된 경우로 사료된다.

결론적으로 전기적 절연파괴특성과 열적특성인 유리전이온도 그리고 점탄성특성에서 EMNC가 EMC보다 크게 특성이 향상된 결과는 내부조직이 치밀하게 구성되어있어, 나노입자가 전하의 억제 그리고 에폭시수지 이동도의 제한 등으로 인하여 특성의 향상을 가져온 것으로 사료된다.

References

- [1] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, S. Kuge, M. Kozako, and T. Tanaka, "Approach by Nano- and Micro-filler Mixture toward Epoxy-based Nanocomposites as Industrial Insulating Materials", *IEEJ Trans. Fund. Mater.* Vol. **126**, No. 11, pp. 1136-1143, 2006.
- [2] Y. S. Cho, H. K. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, "Characteristics of polymer insulator materials : Voltage - lifetime characteristics of DGEBA/MDA/SN system", *Materials Chemistry and Physics* Vol. 66, pp. 70-76, 2000
- [3] R. Sarathi, R. K. Sahu, and P. Rajeshkumar, "Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", *Materials Science and Engineering A* 445 - 446, pp. 567 - 578, 2007
- [4] N. Hayakawa, H. Maeda, S. Chigusa, and H. Okubo, "Partial discharge inception characteristics of LN₂/epoxy composite insulation system under thermal bubble condition", *Cryogenics*, Vol. 40, pp. 167-171, 2000.
- [5] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, "Effects of Nano- and Micro-filler Mixture on Electrical Insulation Properties of Epoxy Based Composites", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 13, No. 1; February 2006
- [6] P. L. Teh, M. Mariatti, H. M. Akil, C. K. Yeoh, K. N. Seetharamu, A. N. R. Wagiman, and K. S. Beh, *Mater. Lett.* 61, 2156 (2007).
- [7] Sungtack Kang, Sung Il Hong, Chul Rim Choe, Min Park, Soonho Rim, Junkyung Kim, "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process", *Polymer*, Vol. 42, pp. 879-887, 2001
- [8] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, and T. Matsumoto, *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 45, pp. 1281, 1992.
- [9] Silvia Barus, Marco Zanetti, Massimo Lazzari, Luigi Costa, "Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica", *Polymer*, Vol. 50, pp. 2595-2600, 2009.
- [10] S. C. Kwon and T. Adachi, *Journal of Materials Science*. Vol. **42**, pp. 5516, 2007.
- [11] Y. L. Liang, R. A. Pearson, "Toughening mechanisms in epoxy - silica nanocomposites (ESNs)", *Polymer*, Vol. **50**, pp. 4895-4905, 2009.
- [12] C. Xenopoulos, L. Mascia, and S. J. Shaw, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **12**, pp. 213, 2002.
- [13] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, R. Kido, M. Kozako, and T. Tanaka, "Influence of Temperature on Mechanical and Insulation Properties of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposite", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 13, No. 1; February 2006.
- [14] Jae-Jun Park and Jae-Young Lee, "A New Dispersion Method for the Preparation of Polymer/Organoclay Nanocomposite in the Electric Fields", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 17, No. 5; pp. 1516-1522 October 2010
- [15] Jae-Jun Park, Chang-Hoon Lee, Jae-Young Lee and Hee-Dong Kim, "Preparation of Epoxy/Micro- and Nano- Composites by Electric Field Dispersion Process and Its Mechanical and Electrical Properties", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 18, No. 3; pp. 667-674, June 2011
- [16] Li-Yu Lin, Joong-Hee Lee, Chang-Eui Hong, Gye-Hyoung Yoo, Suresh G. Advani, "Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)", *Composites Science and Technology*(66), pp. 2116-2125, 2006

저 자 소 개

박재준 (朴 材 俊)

1985년 광운대학교 전기공학과 학사,
1987년 광운대학교 전기공학과 석사,
1993년 광운대학교 전기공학과 박사,
1997년~현재 중부대학교 전기전자공학과 교수

E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr